

Title	触媒有機化学に関する研究
Author(s)	辻, 康之
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究 成果報告書 (2019), 2018: 49-49
Issue Date	2019-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/241176
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

触媒有機化学に関する研究
Studies on Catalytic Organic Chemistry

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 辻 康之

研究成果概要

パラジウム触媒による分子内 C(sp²)-H 結合アリール化反応をモデル反応として選択し、種々の α 位に 3 級アルキル基を有するカルボン酸を配位子として適用した (表 1)。, -ジメチルアセトアミド (DMA) 溶媒中、70 °C の条件で、ピバル酸 (**1a**) の添加では反応がほとんど進行しなかった。また、2 つのメチル基とかさ高い置換基を 1 つ有するカルボン酸 (**1b**) や長鎖のアルキル基を 3 つ有するカルボン酸 (**1c**) を用いた際も、低収率に留まった。これに対し、ピバル酸のメチル基をすべてシクロヘキシルメチル基に変更したトリ (シクロヘキシルメチル) 酢酸 (**1d**) は効果的であり、目的物を高収率で与えた。一方、**1d** に類似した構造を有するカルボン酸 **1e** や **1f** を用いた場合、収率は低下した。これらの結果より、カルボン酸 **1d** が C-H 結合活性化反応の触媒活性を向上させる最適な配位子であることが明らかになった。基質適用範囲を検討したところ、様々な 1,2-ジエンで目的の反応が進行することが分かった。アセタールを有するアレンや、塩素官能基を有するアレンに対しては良好な収率で目的物が得られた。

Table 1. Investigation of steric effect of carboxylic acid ligands on C-H arylation.^{a)}

<hr/>					
1a	1b	1c	1d	1e	1f
14%	29%	42%	93%	64%	13%

^{a)} Reaction conditions: 2-bromobenzyl phenyl ether (0.20 mmol), PdCl₂ (0.0060 mmol, 3.0 mol%), carboxylic acid (0.060 mmol, 30 mol%), K₂CO₃ (0.30 mmol, 1.5 equiv) in DMA (1.5 mL) at 70 °C for 3 h.

^{b)} Determined by GC analysis using an internal standard method.

発表論文(謝辞なし)

- 1) Y. Tanji, N. Mitsutake, T. Fujihara, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 10314-10317 (2018).